

## JP2000235284

Publication Title:

MATTE WET DEVELOPER AND PRODUCTION OF HIGHLY FANCY ARTICLE USING SAME

Abstract:

Abstract of JP2000235284

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a wet developer by dispersing toner particles containing a matte pigment and to produce a highly fancy article by forming a matte image on the surface of a raw sheet to be printed using the developer. SOLUTION: Copolymer resin particles comprising a copolymer resin consisting of units of two or more monomers and containing a matte pigment are dispersed in an electrical insulating dispersion medium to obtain the objective wet developer. The difference  $\Delta(\delta p_1 - \delta d)$  between the SP value  $\delta p_1$  of a homopolymer consisting of only units of a 1st monomer of the copolymer resin and the SP value  $\delta d$  of the dispersion medium is  $\geq 1.0$ , the difference  $\Delta(\delta p_2 - \delta d)$  between the SP value  $\delta p_2$  of a homopolymer consisting of only units of a 2nd monomer of the copolymer resin and the SP value  $\delta d$  of the dispersion medium is  $\leq 1.0$  and the difference  $\Delta(\delta p_1 - \delta p_2)$  between the SP values  $\delta p_1$  and  $\delta p_2$  is  $\geq 0.5$ . The copolymer resin particles consist of a core part insoluble in the dispersion medium and a peripheral part enveloping the core part and soluble or swellable in the dispersion medium. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-235284  
(P2000-235284A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	デフォルト <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 G 9/12		C 0 3 G 9/12	3 1 1 2 H 0 6 9
C 0 9 D 11/02		C 0 9 D 11/02	4 J 0 3 9
G 0 3 G 9/13		C 0 3 G 9/12	
			3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平11-36024

(22) 出願日 平成11年2月15日 (1999.2.15)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 青柳 誠

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 柏木 剛

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100083839

弁理士 石川 泰男

Fターム (参考) 2H069 CA03 CA27 CA30

4J039 AD01 AD08 AD09 AD10 AD12

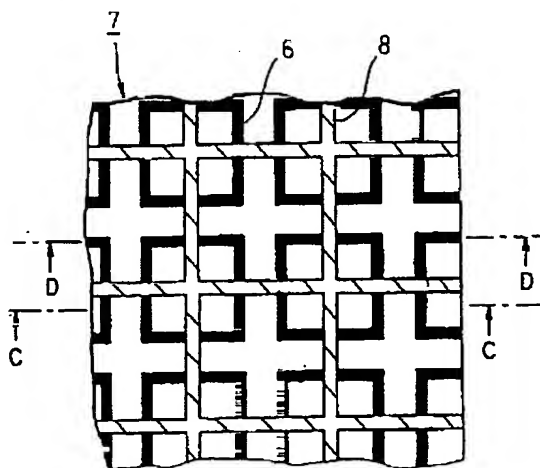
BC19 BE01 EA33 GA03

(54) 【発明の名称】 艶消し湿式現像剤及びこれを用いる高意匠性物品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 マット顔料を包含したトナー粒子を分散させた湿式現像剤、印刷原反の表面に上記現像剤を用いてマット画像を形成した高意匠性物品の製造方法を提供する。

【解決手段】 電気絶縁性分散媒中に、2種以上のモノマー単位から構成される共重合樹脂からなり且つマット顔料を包含してなる共重合樹脂粒子を分散した湿式現像剤を用いる。(1)(i) 共重合樹脂の第1モノマー単位のみから構成されたホモポリマーのSP値 $\delta p^1$ と分散媒のSP値 $\delta d$ との差 $\Delta(\delta p^1 - \delta d)$ が1.0以上であり、(ii) 共重合樹脂の第2モノマー単位のみから構成されたホモポリマーのSP値 $\delta p^2$ と分散媒のSP値 $\delta d$ との差 $\Delta(\delta p^2 - \delta d)$ が1.0以下であり、(iii)  $\delta p^1$ と $\delta p^2$ との差 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2)$ が0.5以上となる関係を有しており、且つ、(2) 前記の共重合樹脂粒子が、分散媒に不溶な核部分と、該核部分を包む、分散媒に溶解又は膨潤する外縁部分とからなっている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気絶縁性分散媒中に、マット顔料を包含する樹脂粒子を分散してなることを特徴とする艶消し湿式現像剤。

【請求項2】 前記マット顔料の平均粒径が、0.5～20 $\mu$ mの範囲内であることを特徴とする請求項1記載の艶消し湿式現像剤。

【請求項3】 前記樹脂粒子が、少なくとも第1モノマー単位と第2モノマー単位を含む2種以上のモノマー単位から構成される共重合樹脂からなる共重合樹脂粒子であり、

前記電気絶縁性分散媒とこの共重合樹脂とは、(i)共重合樹脂の第1モノマー単位のみから構成されたホモポリマーの溶解度パラメーター値 $\delta p^1$ と電気絶縁性分散媒の溶解度パラメーター値 $\delta d$ との差 $\Delta(\delta p^1 - \delta d)$ が1.0以上であり、(ii)共重合樹脂の第2モノマー単位のみから構成されたホモポリマーの溶解度パラメーター値 $\delta p^2$ と電気絶縁性分散媒の溶解度パラメーター値 $\delta d$ との差 $\Delta(\delta p^2 - \delta d)$ が1.0以下であり、(iii)2つの上記ホモポリマーの溶解度パラメーター値 $\delta p^1$ 、 $\delta p^2$ の差 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2)$ が0.5以上となる関係を有しており、且つ、

前記共重合樹脂粒子が、電気絶縁性分散媒に不溶な核部分と、該核部分を包む、電気絶縁性分散媒に溶解又は膨潤する外縁部分とからなることを特徴とする請求項1または請求項2記載の艶消し湿式現像剤。

【請求項4】 前記第1モノマー単位が塩基性基を有するモノマー単位であり、前記第2モノマー単位が2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、およびエチレンよりなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーから誘導されるモノマー単位である共重合樹脂を用いていることを特徴とする請求項3記載の艶消し湿式現像剤。

【請求項5】 塩基性基を有する前記モノマー単位が、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、及び、メタクリル酸ジメチルアクリルアミドよりなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーから誘導されるモノマー単位であることを特徴とする請求項4記載の艶消し湿式現像剤。

【請求項6】 電荷制御剤として金属石炭を含有すると共に、前記の共重合樹脂粒子が正に帯電していることを特徴とする、請求項4または5に記載の艶消し湿式現像剤。

【請求項7】 前記第1モノマー単位が酸性基を有するモノマー単位であり、前記第2モノマー単位が2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステ

アシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、およびエチレンよりなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーから誘導されるモノマー単位である共重合樹脂を用いていることを特徴とする請求項3記載の艶消し湿式現像剤。

【請求項8】 酸性基を有する前記モノマー単位が、アクリル酸、メタクリル酸、および酢酸ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーから誘導されるモノマー単位であることを特徴とする請求項7記載の艶消し湿式現像剤。

【請求項9】 電荷制御剤としてレシチンを含有すると共に、前記の共重合樹脂粒子が負に帯電していることを特徴とする請求項7又は8に記載の艶消し湿式現像剤。

【請求項10】 家具、建築内装材、包装材、紙、フィルム、及びそれらの原反のうちから選ばれる被印刷体と、請求項1から請求項9までのいずれかの請求項に記載の艶消し湿式現像剤とを準備する第1行程と、前記艶消し湿式現像剤を用いて静電記録又は静電転写を行なうことによって、前記被印刷体の表面にマット顔料を包含する樹脂粒子を付着させる第2工程とを少なくとも有することを特徴とする高意匠性物品の製造方法。

【請求項11】 前記第2行程の後で、意匠性を高めるための後加工を施すことを特徴とする請求項10記載の高意匠性物品の製造方法。

【請求項12】 家具、建築内装材、包装材、紙、フィルム、及びそれらの原反のうちから選ばれる被印刷体上に、請求項1から請求項9までのいずれかの請求項に記載の艶消し湿式現像剤を用いて印刷したマット印刷層を少なくとも1層有することを特徴とする印刷物。

【請求項13】 前記被印刷体上の各層の最外層を形成後、後加工が施されていることを特徴とする請求項12記載の印刷物。

【請求項14】 前記後加工がエンボス加工であり、原反が塩化ビニル原反であることを特徴とする請求項13記載の印刷物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電プロッターや電子写真方式や静電グラビア印刷などのように静電的な作用を利用する印刷方式で用いられる湿式現像剤に関する。また本発明は、高級印刷品や家具、建築内装材、包装材などの用途に利用価値の高い、マット画像を付した高意匠性物品にも関する。

【0002】より具体的には、上記のような静電的手法や、各種印刷法、染色法により作製された被印刷体の表面にマット感を付与することが可能な湿式現像剤と、そのような湿式現像剤を用いてマット感を付与した高意匠性物品に関する。また本発明は、静電的な作用を利用する印刷方式の中でも静電プロッターや電子写真方式な

どのオンデマンドタイプの印刷方式を用いて、各種印刷物の表面に、とりわけ意匠性が重んじられる家具や建築内装材、軟包装材などの表面にマット感を付与するのに適した湿式現像剤にも関する。

【0003】

【従来の技術】静電プロッターや電子写真方式プリンターのようなオンデマンドプリンターを用いて画像を出力する際には、通常、3色（イエロー、マゼンタ、シアン）又は4色（イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック）のプロセスカラーを用いてカラー画像を形成している。したがって、オンデマンドプリンターで出力する際に使用されるトナーの着色剤の開発は、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのプロセスカラーを中心とした開発が行われていた。

【0004】一方、従来からあるグラビア印刷やオフセット印刷などの印刷機で、高意匠性の印刷物を作製する場合、印刷物の表面光沢を抑え、落ち着いた高級感を表現するための仕上げニスとしてマットニスが知られており、例えば、高級なデザイン集、写真集などの出版・商業印刷物においてこのようなマットニス仕上げが使用されている。

【0005】また、システムキッチン、収納家具、弱電機器キャビネットなどの家具類、或いは、壁紙、床材などの建築内装材の表面に、グラビアやオフセットのような印刷方法を用いて、文字や絵柄などの人工的な模様、木目や石目などの自然物の模様、或いは、その他の画像を付すことが従来から行われている。家具類や建築内装材の表面に模様その他の画像を付すには、用途に応じて選択された各種原反（予備成形体又は粗成形体）の表面に、適切なシステム又は方法により画像を付した後、当該原反に発泡加工やメラミン加工等の後加工を行なう。

【0006】各種印刷システムにおいて、フルカラー画像を形成する場合は通常3色（イエロー、マゼンタ、シアン）又は4色（イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック）のプロセスインキを用いて種々の色を表現している。また、淡いベージュや薄いグレー等のように、プロセスインキを混合して表現しようとする発色が製品間でばらつきやすい色については、特定の色にあらかじめ調整しておいた特色インキと呼ばれる専用のインキを、他の色のインキとは混合せずに用いることもよくある。さらに、光沢を低下させ、マット効果（艶消し効果）を用いて落ち着いた高級感を表現するために、親油性の低いクレアや炭酸カルシウムなどを印刷インキに混合したり上刷りすることが行われている。特に、家具や建築内装材、包装材においては、このような艶消し効果が商品価値を高めるものとして欠かせないものとされている。

【0007】近年の少ロット・多品種の流れのなかで、オンデマンドプリンターの果たす役割は大きいことから、発明者等は静電プロッターや電子写真プリンターのようなオンデマンドプリンターにより各種印刷物を作製

するのみでなく、家具類や建築内装材への展開も行ってきた。しかしながら、オンデマンドプリンターを用いてマット感を表現するシステムはなく、したがって、家具類や、建築内装材、軟包装材や高級印刷物等の用途に短納期・少ロットのオンデマンド印刷物を作製しても、マット感のある印刷物を得ることはできなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、もしマット顔料をトナー化できれば、家具や建築内装材やそれらの原反の表面に、所望のパターンを持つマット感のある画像を静電プロッターや電子写真プリンターのようなオンデマンドプリンターを利用して容易且つ迅速に形成できるようになり、いろいろなデザインの物品を機動的に作成できると考えた。しかしながら、マット顔料をトナー化するためには、マット顔料に優れた分散性と帯電性を持たせなければならない。

【0009】本発明は、上記の実状に鑑みて成し遂げられたものであり、その第1の目的は、マット顔料を包含すると共に優れた帯電性を備えたトナー粒子を良好に分散させた湿式現像剤を提供することにある。また、本発明の第2の目的は、そのようなマット顔料を含有する湿式現像剤を用いたオンデマンドタイプの印刷方式により、マット感のある画像を備え、且つ、家具や建築内装材として有用な高意匠性物品を製造する方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は請求項1において、電気絶縁性分散媒中に、マット顔料を包含する樹脂粒子を分散してなることを特徴とする艶消し湿式現像剤を提供する。

【0011】このような本発明の艶消し湿式現像剤を用いれば、静電プロッターや電子写真方式や静電グラビア印刷のような静電的な作用を利用する印刷方式により、種々のシート状或いは立体的な被印刷体の表面にマット感を有する画像を付すことができ、高意匠性物品が得られる。特に、本発明の艶消し湿式現像剤は、静電的な印刷方式の中でも、静電記録や静電転写などのオンデマンドタイプの印刷方式に適しており、マット感のある画像を容易且つ迅速に印刷することを可能とする。

【0012】本発明の艶消し湿式現像剤を用いれば、被印刷体の下地やインキが光沢を有しているかどうかとは関係なく、静電的な印刷手法によりマット感を有する画像を形成できる。特に、家具や建築内装材にマット感のある画像を付す場合のように、下地の材質を自由に選ぶことができない場合でも、本発明の艶消し湿式現像剤を用いれば、静電的な手法によりマット感を有する画像を形成できる。さらに、パターンでマット感を有する画像を設けることで、非常に意匠性に優れた印刷物とすることができる。

【0013】本発明においては、請求項2に記載するよ

うに、マット顔料の平均粒径が、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。これは、画像のマット感、画像表面にマット印刷層が形成されることで表現されるのであるが、形成されたマット印刷層は、塗膜表面に微少な表面凹凸を形成することで光の拡散反射を引き起こし、画像に高級感あふれるマット感を与える。そこで、マット顔料としてはマット印刷層表面に光の乱反射を起こす程度に微少な凹凸を形成できる程度の粒子サイズ、すなわち $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましいからである。

【0014】本発明においては、請求項3に記載するように、この艶消し湿式現像剤中の樹脂粒子が、少なくとも第1モノマー単位と第2モノマー単位を含む2種以上のモノマー単位から構成される共重合樹脂からなる共重合樹脂粒子であり、前記電気絶縁性分散媒とこの共重合樹脂とは、(i)共重合樹脂の第1モノマー単位のみから構成されたホモポリマーの溶解度パラメーター値 $\delta p^1$ と電気絶縁性分散媒の溶解度パラメーター値 $\delta d$ との差 $\Delta(\delta p^1 - \delta d)$ が1.0以上であり、(ii)共重合樹脂の第2モノマー単位のみから構成されたホモポリマーの溶解度パラメーター値 $\delta p^2$ と電気絶縁性分散媒の溶解度パラメーター値 $\delta d$ との差 $\Delta(\delta p^2 - \delta d)$ が1.0以下であり、(iii)2つの上記ホモポリマーの溶解度パラメーター値 $\delta p^1$ 、 $\delta p^2$ の差 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2)$ が0.5以上となる関係を有しており、且つ、前記共重合樹脂粒子が、電気絶縁性分散媒に不溶な核部分と、該核部分を包む、電気絶縁性分散媒に溶解又は膨潤する外縁部分とからなることが好ましい。

【0015】ここで、本発明で使用される電気絶縁性分散媒のSP値(溶解度パラメーター値) $\delta d$ は、当該 $\delta d$ と共重合樹脂の第1モノマー単位のみで構成されたホモポリマーのSP値 $\delta p^1$ との差 $\Delta(\delta p^1 - \delta d)$ が1.0以上になると共に、当該 $\delta d$ と共重合樹脂の第2モノマー単位のみで構成されたホモポリマーのSP値 $\delta p^2$ との差 $\Delta(\delta p^2 - \delta d)$ が1.0以下となる関係を有している。すなわち、本発明で使用される分散媒は、共重合樹脂の第1モノマー単位の部分との親和性は低く、一方、共重合樹脂の第2モノマー単位の部分との親和性は高い。しかも、2つの上記ホモポリマーの溶解度パラメーター値 $\delta p^1$ 、 $\delta p^2$ の差 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2)$ が0.5以上あるから、第1モノマー単位の部分に対する当該分散媒の親和性と、第2モノマー単位の部分に対する当該分散媒の親和性には、相当の開きがある。

【0016】そのため、少なくとも第1モノマー単位と第2モノマー単位から構成される共重合樹脂の溶液と、上記のようなSP値特性を有する電気絶縁性分散媒とを、電気絶縁性分散媒に対して親和性が元々少ないマット顔料を共存させた条件下で混合すると、共重合樹脂の第1モノマー単位の部分が分散媒と反発してマット顔料の表面に吸着し、その結果、マット顔料を核にして共重

合樹脂が微視的に凝集する。このようにしてマット顔料を包含する共重合樹脂粒子が形成される。

【0017】形成された共重合樹脂粒子は、分散媒に不溶な核部分と、該核部分を包む、分散媒に溶解又は膨潤する外縁部分からなる。ここで、核部分は、マット顔料と、共重合樹脂の分子中においてマット顔料に対する親和性の高い部分、とりわけ第1モノマー単位の部分とで構成されている。また、外縁部分は、共重合樹脂の分子中において電気絶縁性分散媒に対する親和性の高い部分、とりわけ第2モノマー単位の部分で構成されている。共重合樹脂粒子はこのような構造を有しているので、マット顔料の粒子同士を直接接触させないようにし、分散媒中に良好に分散させ、沈殿やマクロ的な凝集を起こしにくい。また、このような共重合樹脂粒子は、適度な帯電性も有している。従って、このような艶消し湿式現像剤は、適度な帯電性を有するマット感のあるトナー粒子が良好に分散するものとなり好ましいものである。

【0018】マット顔料をトナー化するに当たっては、トナー粒子の帯電量を適切に調節することが重要であるが、それと共に、帯電の極性を意図的に正負のいずれかに調節することも重要である。

【0019】本発明においては、請求項4に記載するように、塩基性基を有する第1モノマー単位と、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、およびエチレンよりなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーから誘導される第2モノマー単位とから少なくとも構成される共重合樹脂を用いてマット顔料を包含させることが好ましい。

【0020】また、塩基性基を有する第1モノマー単位は、請求項5に記載するように、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、及びメタクリル酸ジメチルアクリルアミドよりなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーから誘導されるモノマー単位であることが好ましい。

【0021】このようなモノマー単位を選択すると共に、電荷制御剤として金属石鹸を添加することにより、請求項6に記載するように、艶消し湿式現像剤中の共重合樹脂粒子を、通常は正に帯電させることができる。

【0022】本発明においては、また請求項7に記載するように、酸性基を有する第1モノマー単位と、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、およびエチレンよりなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーから誘導される第2モノマー単位とか

ら少なくとも構成される共重合樹脂を用いてマット顔料を包含させることが好ましい。

【0023】また、請求項8に記載するように、酸性基を有する第1モノマー単位は、アクリル酸、メタクリル酸および酢酸ビニルよりなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーから誘導されるモノマー単位であることが好ましい。

【0024】このようなモノマー単位を選択すると共に、電荷制御剤としてレシチンを添加することにより、請求項9に記載するように、艶消し湿式現像剤中の共重合樹脂粒子を、通常は負に帯電させることができる。

【0025】本発明に係る高意匠性物品の製造方法は、請求項10に記載するように、家具、建築内装材、包装材、紙、フィルム、及びそれらの原反のうちから選ばれる被印刷体と、上述した艶消し湿式現像剤とを準備する第1行程と、前記艶消し湿式現像剤を用いて静電記録又は静電転写を行なうことによって、前記被印刷体の表面にマット顔料を包含する樹脂粒子を付着させる第2工程とを少なくとも有するものである。

【0026】ここで、静電記録及び静電転写は、いずれもオンデマンドタイプの印刷方式であり、静電記録は静電プロッター等の機器を用いて行なわれ、一方、静電転写は電子写真プリンター等の機器を用いて行なわれる。上記方法によればマット性のトナー粒子を含有する湿式現像剤を用いたオンデマンドタイプの印刷方式により、家具、建築内装材又はそれらの原反の表面に、マット感のある画像を容易且つ迅速に出力することができる。製版工程は必要ない。従って、家具や建築内装材として有用な高意匠性物品を機動的に製造することができる。なお、本発明でいう高意匠性物品とは、被印刷体表面に艶消し湿式現像剤を用いて印刷されたマット印刷層を少なくとも1層有する高意匠性の物品をいう。

【0027】上記方法は、家具や建築内装材、軟包装材、高級印刷品を製造するのに特に適している。すなわち、前記の第1工程において、原反としてカラーインキもしくはトナーでパターンが形成された印刷体を準備し、前記の第2工程において、当該印刷体の表面にマット顔料を包含する共重合樹脂粒子を均一にもしくはパターン状に付着させることによって、高意匠性のマット印刷体を製造することができる。また、マット印刷後、光輝性インキもしくはトナーでパターンを形成することで、さらに高意匠性の印刷体を製造することができる。

【0028】この高意匠性物品の製造方法においては、さらに、請求項11に記載するように、上記第2の行程の後で、意匠性を高めるための後加工を施すことが好ましい。このような後加工の方法としては、例えばメラミン塗料等を用いて表面塗装を行う例が挙げられ、発泡壁紙や発泡床材のような発泡製品の原反にマット性のある画像を付した場合は、引き続き発泡加工を行うことや、エンボス加工を行うこともここでいう後加工に含まれ

る。また、軟包装材料のラミネート処理等も含まれる。

【0029】さらに、請求項12に記載された発明は、家具、建築内装材、包装材、紙、フィルム、及びそれらの原反のうちから選ばれる被印刷体上に、上述した艶消し湿式現像剤を用いて印刷したマット印刷層を少なくとも1層有することを特徴とする印刷物である。

【0030】このような本発明にかかる印刷物は、艶消し湿式現像剤を用いて形成されたマット印刷層を有するものである。よって、静電的な印刷方式の中でも、静電記録や静電転写などのオンデマンドタイプの印刷方式により、マット感のある画像を有する印刷物を容易且つ迅速に得ることができる。なお、マット印刷層を少なくとも1層有するとは、被印刷体上にマット印刷層が少なくとも1層形成されていればよいことを意味するものであり、このマット印刷層の被印刷体側もしくは外側にカラー印刷層や光輝性印刷層が形成されていてもよい。また、必要があれば複数のマット印刷層が、同じもしくは異なるパターンで設けられていてもよい。

【0031】さらに、この印刷物には、請求項13に記載されるように、その最外層を形成後、後加工が施されていることが好ましい。このように後加工が施されると意匠性の点で好ましいからである。この後加工については、上述したものと同様である。さらに、請求項14に記載するように、原反が発泡性の塩化ビニル原反であり、この後加工がエンボス加工であることが、意匠性等の関係で好ましい。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0033】(1) 艶消し湿式現像剤とその製造方法  
本発明にかかる艶消し湿式現像剤は、電気絶縁性分散媒中に、マット顔料を包含する樹脂粒子を分散してなるものである。本発明においては、この樹脂粒子を形成する樹脂が、少なくとも第1モノマー単位と第2モノマー単位を含む2種以上のモノマー単位から構成された共重合樹脂であることが好ましい。

【0034】本発明の艶消し湿式現像剤は、例えば、上記共重合樹脂を良溶媒に溶解した溶液と電気絶縁性分散媒とを、シリカ微粒子等のマット顔料の共存下で混合して共重合樹脂粒子を造粒したのち、必要に応じて良溶媒を除去することにより製造できる。

【0035】本発明によれば、共重合樹脂のワニス又は溶液からマット顔料を包含する共重合樹脂粒子を析出させ、分散させる電気絶縁性分散媒のSP値を調節することにより、共重合樹脂粒子すなわちトナー粒子の分散性に優れた湿式現像剤が提供される。

【0036】[溶解度パラメーター (SP値)] 一般に、SP値は物質同士の相溶性、非相溶性を示す指標として知られている。樹脂と溶媒との関係を例にすると、溶媒に対する樹脂の溶解性の程度をSP値により示すこ

とができる。樹脂のSP値と溶媒のSP値の差が小さければ溶解性が大きく、易溶性となり、一方、その差が大きければ溶解性が小さく、不溶性となることを示す。

【0037】樹脂のSP値を測定する方法としては、例えば、(1)溶解法によるもの、即ち、樹脂を溶解する溶媒のSP値から推定する方法(H. Burrell, Official Digest, 27(369), 726(1950))、(2)膨潤法、即ち、溶解困難な樹脂については、膨潤度が最大となるような溶媒のSP値から推定する方法(同上)、(3)樹脂の極限粘度から求める方法、即ち、溶媒中における樹脂の極限粘度は、樹脂のSP値と溶媒のSP値とが一致する時に最大値を示す。そのため、樹脂を各種のSP値を有する溶媒に溶解させてそれぞれ極限粘度を測定し、極限粘度の最大値を与える溶媒のSP値から樹脂のSP値を推定する方法(H. Ahmed, M. Yassen, J. Coat. Technol., 50, 86(1970)、W. R. Song, D. W. Brownawell, Polym. Eng. Sci., 10, 222(1970))、(4)分子引力定数から求める方法、即ち、樹脂分子を構成する各官能基又は原子団の分子引力定数(G)、及びモル容積(V)から、式  $SP値 = \Sigma G/V$  により求める方法(D. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71(1953)、K. L. Hoy, J. Paint Technol., 42, 76(1970))などが知られている。

【0038】以下、本発明においては、樹脂のSP値としては分子引力定数により求められる値を使用する。また、溶媒のSP値としては、Hildebrand-Scatchardの溶液理論(J. H. Hildebrand, R. L. Scott, 「The Solubility of Nonelectrolytes」 3rd Ed., Reinhold Publishing cop., New York (1949)、G. Scatchard, Chem. Rev., 8, 321(1931))に基づき分子間の引き合う力を考えて得られるもので、

【0039】

【数1】  $SP値(\delta) = (\Delta E_v / \Delta V_1)^{1/2}$

【ただし、 $\Delta E_v$ : 蒸発エネルギー、 $V_1$ : 分子容、 $\Delta E_v / \Delta V_1$ : 凝集エネルギー】で示されるもので、本発明においては、K. L. Hoy, J. Paint Technol., 42, 76(1970)に記載されている、25℃での値を使用する。

【0040】樹脂を溶媒に溶解する場合を例として、樹脂と溶媒の両SP値の関係について説明すると、SP値が9.1のポリスチレンは、SP値が9.1のテトラヒドロフランには非常に溶解しやすく、SP値が8.5～9.3の範囲の溶媒には可溶性があり、SP値が7.3のn-ヘキサンには全く溶解しない。このように、樹脂と溶媒のSP値の差を見ることで、溶媒中における樹脂の状態を推定することができる。

【0041】また、比較的希薄な状態で樹脂をその良溶媒中に溶解させた後、その溶液を貧溶媒中に添加し、良溶媒を除去する操作を行なうと樹脂粒子を析出させることができるが、これは、良溶媒中では単分子状で且つ分子鎖が伸びた状態で存在していた樹脂が、貧溶媒中では

分子鎖が縮まって粒子化し、析出するに至るものと考えることができる。従って、貧溶媒として、樹脂が膨潤する程度のSP値の差を有する溶媒を用いるか、また、SP値の差が大きく、樹脂が完全に不溶性の溶媒を用いるかにより、溶媒中での樹脂粒子の状態が相違する。また、一般に、樹脂における重量平均分子量が大きくなると、形成される樹脂粒子の粒径は大となる。

【0042】[共重合樹脂]本発明において樹脂は、シリカ微粒子等のマツ顔料の分散性を高めるために使用されるものであり、少なくとも第1モノマー単位と第2モノマー単位を含む2種以上のモノマー単位から構成された共重合樹脂であることが好ましい。

【0043】このような共重合樹脂としては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合樹脂、スチレン-イソプレン共重合樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-アクリレート共重合樹脂、エチレン-アクリル酸共重合樹脂、エチレン-メタクリレート共重合樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合樹脂、酢酸ビニル-メチルメタクリレート共重合樹脂、アクリル酸-メチルメタクリレート共重合樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂などの熱可塑性樹脂を用いることができる。共重合樹脂の、ASTM D-1238で規定されるメルトフローレート(MFR)は、通常は1～400dg/min、好ましくは2～150dg/minとする。このMFR値の範囲を重量平均分子量に換算すると、1～400dg/minは重量平均分子量で約6万～25万に相当し、2～150dg/minは重量平均分子量で約7万5千～20万に相当する。

【0044】本発明で用いられる共重合樹脂は、好ましくは2種以上のモノマー単位から構成されており、電気絶縁性分散媒に対する親和性が低く、それゆえに当該分散媒に対して不溶な部分を形成すると見做される第1のモノマー単位と、電気絶縁性分散媒に対する親和性が高く、それゆえに当該分散媒に対して溶解又は膨潤する部分を形成すると見做される第2のモノマー単位とを含んでいる。第1モノマー単位と第2モノマー単位の割合は、重量比で95/5～5/95、好ましくは85/15～15/85とする。

【0045】第1モノマー単位としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルのような短鎖メチレンを有する(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルのような窒素含有アクリル酸エステル；アクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、N-アリルアクリルアミド、N-ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドのようなアクリルアミド誘導体；(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステ



ル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、スチレン、メチルスチレン、酢酸ビニル等のその他のモノマーから誘導されるモノマー単位を例示できる。特に、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、メチルスチレン、及び、酢酸ビニルから誘導されるものが第1モノマー単位として好ましい。

【0046】溶剤への溶解性、分散性を調節するために有効な第2モノマー単位としては、側鎖として長鎖メチレンを有するビニルモノマー、より具体的には(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルのような長鎖メチレンを有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導されるモノマー単位、ならびに、エチレン、イソプレン、ブタジエン、プロピレンのようなビニルモノマーから誘導されるモノマー単位を例示できる。特に、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、あるいはエチレンから誘導されるものが第2モノマー単位として好ましい。

【0047】モノマー単位が3成分以上からなる共重合樹脂の場合には、分散媒のSP値との差が一番大きいものを第1モノマー単位として特定し、分散媒のSP値との差が一番小さいものを第2モノマー単位として特定するとよく、その重量比は、上記の2成分からなる共重合樹脂の場合と同様とするとよい。また、第3のモノマー成分が分散媒のSP値との関係で不溶性部分又は溶解部分を形成する第1又は第2モノマー単位のいずれか一方と同様のSP値を有するのであれば、そのような近似のSP値を有するモノマー単位と同等の成分と見做してよい。

【0048】[マット顔料] マット感を有する顔料としては、カオリナイト、ハロサイト、白雲母、タルクなどの粘土鉱物、無水シリカ、無水アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムなどの合成無彩色顔料が挙げられるが、中でも、透明感を損なわずに、表面反射特性が良好でマット特性に優れた顔料としてホワイトカーボン(屈折率1.45)と称される合成シリカが好ましい。

【0049】また、同一顔料を用いても、その材料が示すマット感は、顔料微粒子の粒径に大きく依存するものであるが、マット感を表現するにはその平均粒径が、0.5~20 $\mu\text{m}$ が適当であり、なかでも0.5~10 $\mu\text{m}$ 、特に1~5 $\mu\text{m}$ の平均粒径であることが好ましい。

【0050】本発明においては、通常、二次凝集状態での平均粒径が0.5~10 $\mu\text{m}$ のマット顔料の粉末を用いる。マット顔料は、共重合樹脂粒子中に80重量%まで、好ましくは75重量%まで包含させることができる。本発明の艶消し湿式現像剤は、多量の共重合樹脂粒子を含有させてもマクロ的凝集等の問題を起こしにくい

ので、マット顔料の含有量を大きくすることができる。

【0051】[マット顔料と共重合樹脂との関係] 画像のマット感は、画像表面にマット層が形成されることで表現される。形成されたマット層は、塗膜表面に微少な表面凹凸を形成することで光の拡散反射を引き起こし、画像に高級感あふれるマット感を与える。そこで、マット顔料としてはマット層表面に光の乱反射を起こす程度に微少な凹凸を形成できる程度の粒子サイズを有することが必要であり、前記した0.5~20 $\mu\text{m}$ が適当であり、0.5~10 $\mu\text{m}$ 、なかでも1~5 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0052】塗膜を形成する樹脂の屈折率とマット顔料の屈折率の差が大きい場合には、樹脂とマット塗料との界面での光散乱が大きくなり、入射光と反射光の強度の著しい低下を招くこととなり、下地画像の画像濃度を著しく低下し、下地画像を隠蔽するため好ましくない。

【0053】すなわち、マットトナーに使用する樹脂の屈折率とマット顔料の屈折率の差を小さくするとともに、粒子サイズを制御することで、マット層内部での光散乱を抑えて下地画像を隠蔽することなく、画像表面の「てり(てかり)」を抑えることができる。一般的な樹脂の屈折率は、1.4~1.6程度であり、マット顔料の屈折率もこの程度とするのが好ましい。

【0054】[電荷制御剤] 本発明においては、電荷制御剤を使用して、トナー粒子である共重合樹脂粒子の帯電量及び/又は帯電の極性をコントロールしてもよい。電荷制御剤としては、例えば、ジアルキルスルホコハク酸コバルト、ジアルキルスルホコハク酸マンガン、ジアルキルスルホコハク酸ジルコニウム、ジアルキルスルホコハク酸イットリウム、ジアルキルスルホコハク酸ニッケル等のジアルキルスルホコハク酸金属塩；ナフテン酸マンガン、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉄、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸クロム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸マグネシウム、オクチル酸マンガン、オクチル酸カルシウム、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸鉄、オクチル酸鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸クロム、オクチル酸亜鉛、オクチル酸マグネシウム、ドデシル酸マンガン、ドデシル酸カルシウム、ドデシル酸ジルコニウム、ドデシル酸鉄、ドデシル酸鉛、ドデシル酸コバルト、ドデシル酸クロム、ドデシル酸亜鉛、ドデシル酸マグネシウム等の金属石鹸；ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸バリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸金属塩；レシチン、セハリン等の磷脂質；n-デシルアミン等の有機アミン類などを使用できる。

【0055】マット顔料をトナー化するに当たっては、トナー粒子の帯電量を適切に調節することが重要であるが、それにも増して、帯電の極性を意図的に正負のいず



れかに調節することがより重要である。マツトナー粒子の帯電の極性は、特定の共重合樹脂と特定の電荷制御剤の組み合わせにより調節することができる。

【0056】すなわち、塩基性基を有する第1モノマー単位と、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、及び、ステアリルメタクリレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーから誘導される第2モノマー単位とから少なくとも構成される共重合樹脂を用いてマツト顔料を包含させると共に、電荷制御剤として金属石鹸を添加することにより、艶消し湿式現像剤中の共重合樹脂粒子を、通常は正に帯電させることができる。

【0057】ここで、塩基性基を有する第1モノマー単位は、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、及び、メタクリル酸ジメチルアクリルアミドよりなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーから誘導されるモノマー単位であることが好ましい。また、金属石鹸としては、ナフテン酸やオクチル酸の金属

塩、特にナフテン酸ジルコニウムやオクチル酸ジルコニウム等を好ましく使用できる。

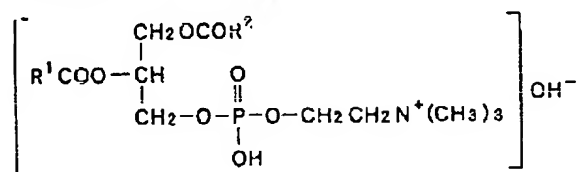
【0058】また、酸性基を有する第1モノマー単位と、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、及び、ステアリルメタクリレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーから誘導される第2モノマー単位とから少なくとも構成される共重合樹脂を用いてマツト顔料を包含させると共に、電荷制御剤としてレシチンを添加することにより、艶消し湿式現像剤中の共重合樹脂粒子を、通常は負に帯電させることができる。

【0059】ここで、酸性基を有する第1モノマー単位は、アクリル酸、及び、メタクリル酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーから誘導されるモノマー単位であることが好ましい。

【0060】またレシチンとは、次の式(1)で表わされるリン脂質である。

【0061】

【化1】



... (1)

式(1)において、 $\text{R}^1\text{CO}$ 及び $\text{R}^2\text{CO}$ はそれぞれ飽和又は不飽和のアシル基を示し、炭素数は特に限定されない。

【0062】レシチンは、その分子中に疎水性の脂肪酸グリセリド基、及び、親水性のリン酸エステル基或いはエタノールアミノ基の両者を持っているので、両イオン性の界面活性能を有している。レシチンは、酸価が約20ではワックス状の物質であり、酸価が約30では粘ちょうな液体である。レシチンは水に不溶であるが、水により膨潤する。レシチンとしては、例えば、大豆レシチンや卵黄レシチン等を使用できる。大豆レシチンの構成脂肪酸は、パルミチン酸が11.7%、ステアリン酸が4%、パルミトオレイン酸が8.6%、オレイン酸が9.8%、リノール酸が55%、リノレン酸が4%、及び、炭素数20~22の酸が5.5%である。

【0063】電荷制御剤の添加量は、電荷制御効果を示す最低限の量でよく、通常は、湿式現像剤中に電荷制御剤を0.01~50重量%の割合で添加する。電荷制御剤は、後述する製造過程、或いは溶媒を除去した後のいずれの段階で添加しても電荷制御効果を示すが、好ましくは造粒工程以前の製造工程において添加し、共重合樹脂の溶液又はワニスと電気絶縁性分散媒とを、マツト顔

料と電荷制御剤の共存下で混合する。

【0064】〔添加剤〕本発明の湿式現像剤には、必要に応じて、分散剤、定着剤等のようなその他の添加剤を添加してもよい。本発明における共重合樹脂は、それ自体分散媒との親和性に優れるので、分散剤は必ずしも必要ないが、分散剤を後述の造粒工程において存在させることにより良溶媒中での分散性を向上し、且つ、造粒に際しての分子鎖の絡まりを制御するので、トナー粒子の粒径をサブミクロンの単位まで小さくすることができ、且つ、粒度分布を狭くすることができる。

【0065】このような分散剤としては、例えば、ポリヒドロキシカルボン酸エステル等の高分子分散剤を使用することができる。ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、次の式で表わされるヒドロキシカルボン酸のエステル誘導体の重合体である。

【0066】

【化2】 $\text{HO}-\text{X}-\text{COOH}$

〔上式において、Xは炭素原子数12以上で、2価の飽和又は不飽和の脂肪酸炭化水素であり、ヒドロキシ基とカルボキシ基との間には少なくとも4個の炭素原子がある。〕ヒドロキシカルボン酸の好ましいエステル誘導体としては、例えば、1,2-ヒドロキシステアリン酸メチ

ルエステル、12-ヒドロキシステアリン酸エチルエステル等のヒドロキシカルボン酸アルキルエステル；12-ヒドロキシカルボン酸リチウム、12-ヒドロキシカルボン酸アルミニウム等のヒドロキシカルボン酸金属塩；ヒドロキシカルボン酸アミド；硬化ひまし油等を例示することができる。

【0067】ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、ヒドロキシカルボン酸エステルを少量のアミン類若しくは触媒の存在下で部分酸化することにより重合させて得られる淡灰褐色のワックス状物質であり、その重合形態として、分子間でエステル化したものや分子内でエステル化したもの等、種々の形態のものを含有している。

【0068】ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、ヒドロキシカルボン酸エステルの3～10量体が好ましい。ポリヒドロキシカルボン酸エステルの重合度が3よりも小さいか又は10よりも大きいと、n-ヘキサン等の分散媒との相溶性がなく、分散剤としての効果が得られない。ポリヒドロキシカルボン酸エステルの添加量は特に限定されないが、通常は樹脂重量あたり0.01～200重量%とする。ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、造粒工程以前の製造工程中のどの時点で添加してもよい。

【0069】定着剤としては、例えば、n-ヘキサン等の分散媒に可溶な各種樹脂を使用することができ、より具体的には、変性又は未変性のアルキッド樹脂、通常のアルキッド樹脂、合成ゴム、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルアセタール（例えばポリビニルブチラール）、酢酸ビニル樹脂などを例示できる。

【0070】〔溶媒〕共重合樹脂を溶解又は膨潤することのできる溶液と電気絶縁性分散媒のSP値の差を利用して、共重合樹脂粒子を造粒することができる。溶媒は、共重合樹脂を完全に溶解させられなくてもよいが、共重合樹脂を室温（25℃）にて溶解、膨潤させることができるものであるか、又は、不溶状態であったとしても共重合樹脂中に存在する部分的なホモポリマー鎖を良好に分散できるものでなければならない。また溶媒は、共重合樹脂粒子の核部分を構成するマツト顔料に対しては、不溶性又は難溶性でなければならない。

【0071】共重合樹脂に対して良好な溶解性を有するためには、溶媒のSP値は、共重合樹脂分子中の第1モノマー単位のみから構成されたホモポリマーのSP値 $\delta p^1$ 、及び、共重合樹脂分子中の第2モノマー単位のみから構成されたホモポリマーのSP値 $\delta p^2$ のどちらか一方に近似している必要があり、 $\delta p^1$ 及び $\delta p^2$ のどちらにも近似しているのが好ましい。

【0072】例えば、スチレン-イソプレン共重合樹脂の場合には、ポリスチレン（第1モノマー単位）のSP値が9.1、ポリイソプレン（第2モノマー単位）のSP値が8.15である。従って、トルエン（SP値：8.9）やシクロヘキサン（SP値：8.2）で溶解す

ることができる。

【0073】共重合樹脂を溶解させる溶媒としては、例えば、シクロヘキサン（SP値8.2）、酢酸セロソルブ（SP値9.4）、トルエン（SP値8.9）、テトラヒドロフラン（SP値9.1）、メチルエチルケトン（SP値9.5）、シクロヘキサノン（SP値10.4）、アセトン（SP値9.6）、ジオキサン（SP値10.1）、エチルセロソルブ（SP値10.7）、シクロヘキサノール（SP値11.4）、メチルセロソルブ（SP値11.7）、イソプロピルアルコール（SP値11.4）、エタノール（SP値12.8）、メタノール（SP値14.5）等を例示できる。

【0074】〔電気絶縁性分散媒〕電気絶縁性分散媒としては、通常、 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の電気抵抗を有するものが使用される。本発明においては、次のようなSP値特性を備えた電気絶縁性分散媒を使用する必要がある。

(i) 共重合樹脂分子の一部としての第1モノマー単位のみから構成されたホモポリマーのSP値 $\delta p^1$ と、当該分散媒のSP値 $\delta d$ との差 $\Delta(\delta p^1 - \delta d)$ が、1.0以上であること。

(ii) 共重合樹脂分子の一部としての第2モノマー単位のみから構成されたホモポリマーのSP値 $\delta p^2$ と、当該分散媒のSP値 $\delta d$ との差 $\Delta(\delta p^2 - \delta d)$ が、1.0以下であること。

(iii) 2つの上記ホモポリマーの溶解度パラメーター値 $\delta p^1$ 、 $\delta p^2$ の差 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2)$ が0.5以上であること。

【0075】例えば、スチレン-イソプレン共重合樹脂の溶液を、マツト顔料の共存下でn-ヘキサンと混合することにより、マツト顔料を包含するスチレン-イソプレン共重合樹脂の粒子を析出させることができる。この場合には、ポリスチレン（第1モノマー単位）のSP値 $\delta p^1$ が9.1、ポリイソプレン（第2モノマー単位）のSP値 $\delta p^2$ が8.15、そしてn-ヘキサン（分散媒）のSP値 $\delta d$ が7.3であるから、下記計算式に示すように、上記の条件を満たしている。

【0076】

【数2】 $\delta p^1 - \delta d = 9.1 - 7.3 = 1.8$

$\therefore \Delta(\delta p^1 - \delta d) \geq 1$

$\delta p^2 - \delta d = 8.15 - 7.3 = 0.85$

$\therefore \Delta(\delta p^2 - \delta d) \leq 1$

$\delta p^1 - \delta p^2 = 9.1 - 8.15 = 0.95$

$\therefore \Delta(\delta p^1 - \delta p^2) \geq 0.5$

そして、スチレン-イソプレン共重合樹脂の粒子は、分散媒であるn-ヘキサン中において、イソプレン単位に由来する部分が溶解状態又は膨潤状態の外縁部分を形成し、スチレン単位に由来する部分がマツト顔料の表面に吸着して、当該マツト顔料と共に不溶性の核部分を形成した形状をとると考えることができる。

【0077】ここで、共重合樹脂の第1モノマー単位又は第2モノマー単位のみから構成されたホモポリマーのSP値を特定するに際して指標となり得るホモポリマーと各ホモポリマーのSP値を列挙すると、次のようになる。ポリエチレン(8.1)、ポリブタジエン(8.4)、ポリイソブレン(8.15)、ポリイソブチレン(7.7)、ポリラウリルメタクリレート(8.2)、ポリステアリルメタクリレート(8.2)、ポリイソボニルメタクリレート(8.2)、ポリ-*n*-ブチルメタクリレート(8.2)、ポリスチレン(9.1)、ポリエチルメタクリレート(9.1)、ポリメチルメタクリレート(9.3)、ポリメチルアクリレート(9.7)、ポリエチルアクリレート(9.2)、ポリアクリロニトリル(12.8)。

【0078】また、使用できる電気絶縁性分散媒と各分散媒のSP値を列挙すると、次のようになる。*n*-ヘキサン(7.3)、*n*-ヘプタン(7.5)、*n*-オクタン(7.5)、ノナン(7.6)、デカン(7.7)、ドデカン(7.9)、シクロヘキサン(8.2)、パークロロエチレン(9.3)、トリクロロエタン(9.9)。エクソン社製からアイソパーの商品名で供給されているSP値が7.0~7.3の電気絶縁性溶媒、より具体的には、アイソパーG、アイソパーH、アイソパーL、アイソパーC、アイソパーE、アイソパーM等を分散媒として使用してもよい。

【0079】共重合樹脂と電気絶縁性分散媒の好ましい組み合わせとしては、次のような組み合わせを例示することができる。

【0080】先ず、*n*-ヘキサン( $\delta d = 7.3$ )を分散媒として用いる場合について、好ましい共重合樹脂を列挙すると共に、当該共重合樹脂の第1モノマー単位のみから構成されるホモポリマーのSP値 $\delta p^1$ と分散媒のSP値 $\delta d$ の差 $\Delta(\delta p^1 - \delta d)$ 、当該共重合樹脂の第2モノマー単位のみから構成されるホモポリマーのSP値 $\delta p^2$ と分散媒のSP値 $\delta d$ の差 $\Delta(\delta p^2 - \delta d)$ 、そして、 $\delta p^1$ と $\delta p^2$ の差 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2)$ を併記する。ただし、カッコ内の数値は、そのモノマー単位のみから構成されるホモポリマーのSP値である。  
エチレン(8.1)-酢酸ビニル(9.4)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 2.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.8$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.3$   
エチレン(8.1)-メチルアクリレート(9.7)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 2.4$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.8$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.6$   
エチレン(8.1)-エチルアクリレート(9.2)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.9$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.8$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.1$   
スチレン(9.1)-イソブレン(8.15)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.8$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.9$

ラウリルメタクリレート(8.2)-メチルメタクリレート(9.3)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 2.0$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.1$

ラウリルメタクリレート(8.2)-エチルメタクリレート(9.1)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.8$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.9$

ラウリルメタクリレート(8.2)-メチルアクリレート(9.7)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 2.4$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.5$

ラウリルメタクリレート(8.2)-エチルアクリレート(9.2)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.9$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.0$

ラウリルメタクリレート(8.2)-プロピルアクリレート(9.0)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.7$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.8$

ステアリルメタクリレート(8.2)-メチルメタクリレート(9.3)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 2.0$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.1$

ステアリルメタクリレート(8.2)-エチルメタクリレート(9.1)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.8$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.9$

ステアリルメタクリレート(8.2)-メチルアクリレート(9.7)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 2.4$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.5$

ステアリルメタクリレート(8.2)-エチルアクリレート(9.2)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.9$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.0$

ステアリルメタクリレート(8.2)-プロピルアクリレート(9.0)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.7$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.8$

イソボニルメタクリレート(8.2)-メチルメタクリレート(9.3)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 2.0$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.1$

イソボニルメタクリレート(8.2)-エチルメタクリレート(9.1)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.8$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.9$

イソボニルメタクリレート(8.2)-メチルアクリレート(9.7)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 2.4$

4、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.5$

イソボニルメタクリレート(8.2)-エチルアクリレート(9.2)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.9$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.0$

イソボニルメタクリレート(8.2)-プロピルアクリレート(9.0)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.7$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.9$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.8$

ト-ブチルメタクリレート(8.3)-メチルメタクリレート(9.3)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 2.0$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 1.0$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.0$

ト-ブチルメタクリレート(8.3)-エチルメタクリレート(9.1)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.8$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 1.0$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.8$

ト-ブチルメタクリレート(8.3)-メチルアクリレート(9.7)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 2.4$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 1.0$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.4$

ト-ブチルメタクリレート(8.3)-エチルアクリレート(9.2)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.9$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 1.0$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.9$

ト-ブチルメタクリレート(8.3)-プロピルアクリレート(9.0)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.7$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 1.0$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.7$

上記の共重合樹脂と、n-ヘプタン、n-オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン等との組み合わせも好ましい。

【0081】パークロロエチレン( $\delta d = 9.3$ )を分散媒として用いる場合の好ましい共重合樹脂としては、例えば、次のようなものがある。

エチレン(8.1)-酢酸ビニル(9.4)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.2$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.1$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.3$

エチレン(8.1)-メチルアクリレート(9.7)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.2$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.4$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.6$

エチレン(8.1)-エチルアクリレート(9.2)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.2$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.1$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.1$

スチレン(9.1)-イソブレン(8.15)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.15$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.2$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.95$

ラウリルメタクリレート(8.2)-メチルメタクリレート(9.3)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.$

1、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.1$

ラウリルメタクリレート(8.2)-エチルメタクリレート(9.1)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.2$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.9$

ラウリルメタクリレート(8.2)-メチルアクリレート(9.7)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.4$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.5$

ラウリルメタクリレート(8.2)-エチルアクリレート(9.2)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.1$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.0$

ラウリルメタクリレート(8.2)-プロピルアクリレート(9.0)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.3$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.8$

ステアリルメタクリレート(8.2)-メチルメタクリレート(9.3)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.1$

ステアリルメタクリレート(8.2)-エチルメタクリレート(9.1)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.2$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.9$

ステアリルメタクリレート(8.2)-メチルアクリレート(9.7)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.4$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.5$

ステアリルメタクリレート(8.2)-エチルアクリレート(9.2)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.1$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.0$

ステアリルメタクリレート(8.2)-プロピルアクリレート(9.0)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.3$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.8$

イソボニルメタクリレート(8.2)-メチルメタクリレート(9.3)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.1$

イソボニルメタクリレート(8.2)-エチルメタクリレート(9.1)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.2$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.9$

イソボニルメタクリレート(8.2)-メチルアクリレート(9.7)共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.4$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.5$

イソボニルメタクリレート (8.2) - エチルアクリレート (9.2) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.1$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.0$

イソボニルメタクリレート (8.2) - プロピルアクリレート (9.0) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.3$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.8$

トブチルメタクリレート (8.3) - メチルメタクリレート (9.3) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.0$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.0$

トブチルメタクリレート (8.3) - エチルメタクリレート (9.1) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.0$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.2$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.8$

トブチルメタクリレート (8.3) - メチルアクリレート (9.7) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.0$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.4$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.4$

トブチルメタクリレート (8.3) - エチルアクリレート (9.2) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.0$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.1$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.9$

トブチルメタクリレート (8.3) - プロピルアクリレート (9.0) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.0$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.3$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.7$

トリクロロエタン ( $\delta d = 9.9$ ) を分散媒として用いる場合の好ましい共重合樹脂としては、例えば、次のようなものがある。

n-プロピルメタクリレート (8.8) - メチルアクリレート (9.7) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.2$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.9$

n-プロピルメタクリレート (8.8) - メチルメタクリレート (9.3) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.1$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.6$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.5$

n-ブチルメタクリレート (8.7) - メチルアクリレート (9.7) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.2$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.2$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.0$

n-ブチルメタクリレート (8.7) - エチルアクリレート (9.2) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.2$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.7$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.5$

n-ブチルメタクリレート (8.7) - メチルメタクリレート (9.3) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.2$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.6$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2)$

$= 0.6$

n-ヘキシルメタクリレート (8.6) - メチルアクリレート (9.7) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.3$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.2$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 1.1$

n-ヘキシルメタクリレート (8.6) - エチルアクリレート (9.2) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.3$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.7$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.6$

n-ヘキシルメタクリレート (8.6) - メチルメタクリレート (9.3) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.3$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.6$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.7$

n-ヘキシルメタクリレート (8.6) - エチルメタクリレート (9.1) 共重合樹脂、 $\Delta(\delta p^1 - \delta d) = 1.3$ 、 $\Delta(\delta p^2 - \delta d) = 0.8$ 、 $\Delta(\delta p^1 - \delta p^2) = 0.5$

〔艶消し湿式現像剤の製造方法〕本発明の湿式現像剤を製造する方法には、溶媒と電気絶縁性分散媒のSP値の差を利用する方法と、かかるSP値の差を使用しない方法がある。

【0082】溶媒と電気絶縁性分散媒のSP値の差を利用しない場合には、共重合樹脂の粉末やベレットをそのまま、或いは共重合樹脂を分散又は溶解したワニス、マツト顔料の共存下で電気絶縁性分散媒と混合すればよい。混合の場にマツト顔料を共存させるには、共重合樹脂又はそのワニスとマツト顔料の粉末を、電気絶縁性分散媒中に同時に添加してもよいし、電気絶縁性分散媒中にマツト顔料の粉末だけ先に添加したあとで共重合樹脂又はそのワニスを添加してもよい。マツト顔料を電気絶縁性分散媒中に分散させた後、必要に応じてワニスの溶媒をエバポレーター等により除去する。ただし、ワニスの溶媒が湿式現像剤中に残在していてもトナーの物性に悪影響を及ぼさない場合には、ワニスの溶媒をあえて除去しなくてもよい。

【0083】溶媒と電気絶縁性分散媒のSP値の差を利用する場合には、(1) 共重合樹脂を溶媒に溶解するか又は共重合樹脂のワニスを溶媒に混合し、(2) 得られた共重合樹脂の溶液を、マツト顔料の共存下で電気絶縁性分散媒と混合し、その後、(3) 溶媒を除去すればよい。共重合樹脂粒子は、(2) の電気絶縁性分散媒混合工程、若しくは、(3) の溶媒除去工程の少なくとも一つの工程で析出(造粒)される。

【0084】先ず、(1) の工程においては、共重合樹脂を適切な溶媒を用いて溶解する。溶解液中において共重合樹脂は完全に溶解しているのが好ましいが、膨潤状態になっていてもよいし、仮に不溶状態であったとしても共重合樹脂中に存在する部分的なホモポリマー鎖が良好に分散していればよい。また、溶媒は、共重合樹脂を室温(25℃)にて溶解、膨潤できるか、又は、部分的

なホモポリマー鎖を良好に分散できるものであるのが好ましい。さらに溶媒は、マット顔料に対しては不溶性又は難溶性でなければならない。

【0085】分散剤を、共重合樹脂の溶液中に0.3～0.5重量%の範囲で含有させておくと、樹脂の分散状態を良好なものとすることができる。溶媒に対する共重合樹脂の溶解量は任意であるが、樹脂の割合が高すぎると造粒工程において樹脂粒子が相互に接触し、ゲル状の塊となるおそれがあるので、通常は1～80重量%の割合で共重合樹脂を含有する溶液を調製し、好ましくは5～10重量%の希薄溶液を調製する。

【0086】次に、(2)の電気絶縁性分散媒混合工程においては、(1)の工程で調製された溶液と、電気絶縁性分散媒とを、シリカ微粒子等のマット顔料の共存下で混合して共重合樹脂粒子を析出させる。

【0087】例えば、トルエン中にスチレン-イソプレン共重合樹脂をトルエン重量の10重量%の割合で溶解した溶液をn-ヘキサンと混合すると白濁化し、スチレン-イソプレン共重合樹脂粒子の析出が明瞭に観察できる。また、上記の樹脂溶液を、マット顔料であるシリカ微粒子の共存下でn-ヘキサンと混合すると、シリカ微粒子が分散しているので白濁の確認は困難になるが、顔料を包含した樹脂粒子がガラス瓶の壁面に付着するのが観察できる。

【0088】シリカ微粒子等のマット顔料を混合時に共存させるには、マット顔料の粉末を樹脂溶液又は電気絶縁性分散媒のいずれかに添加しておけばよい。樹脂溶液と分散媒とをマット顔料の共存下で混合すると、溶液中で溶解、膨潤、又は分子レベルで分散した状態にあった樹脂分子鎖が、貧溶媒である電気絶縁性分散媒で満たされた環境に添加されることになる。その結果、共重合樹脂の分子鎖は、分散媒に対してよりもマット顔料に対して親和性の高い第1モノマー単位を介してマット顔料の表面に吸着し、マット顔料の粒子を包み込む形で絡まりあい、樹脂粒子が形成される。

【0089】上述したように、金属石鹸やレシチン等の電荷制御剤は、製造過程の任意の段階で、共重合樹脂やマット顔料などの原料中に添加したり、原料以外の材料、例えば溶媒中に添加したり、造粒後或いは溶媒除去後の中間製造物中に添加してよい。好ましくは、マット顔料と電荷制御剤の両方の存在下で造粒を行えるように、あらかじめ樹脂溶液又は電気絶縁性分散媒のいずれかに添加しておくのが好ましい。

【0090】そして、(3)の工程においては、共重合樹脂粒子と分散媒と良溶媒を含有する液状の混合物から溶媒を除去する。造粒性の観点から見ると、デカンテーション、エバポレーション等の方法により溶媒を除去するのが好ましい。また、樹脂粒子の粒径を調整するために、ボールミル、アトライター、サンドグラインダー、ケディミル、三本ロール等を使用して、さらに微粒子化

してもよい。

【0091】ただし、マット顔料の光沢は顔料の粒径に大きく影響されるので、必要な光沢が得られるように分散機や分散条件を設定する必要がある。

【0092】このようにしてマット顔料を包含してなる共重合樹脂粒子が電気絶縁性分散媒中に分散した湿式現像剤が得られる。共重合樹脂粒子の核部分は、主としてマット顔料と当該マット顔料の表面に吸着した第1モノマー単位の部分により形成されており分散媒に不溶であるが、核部分の周囲には電気絶縁性分散媒との親和性が高い第2モノマー単位に富んだ外縁部分が形成されている。従って、分散媒中に多量のマット顔料を含有させても、マット顔料同士の接触を回避し、ゲル化、マクロ的凝集、沈殿等を起こさず、分散安定性に優れている。湿式現像剤中における共重合樹脂粒子の含有割合は、通常0.01～80重量%、好ましくは0.1～50重量%とする。

【0093】(2)艶消し湿式現像剤を用いた高意匠性物品の製造方法

本発明の艶消し湿式現像剤には、適度な帯電性を有するマツトナー粒子が良好に分散している。従って、本発明の艶消し湿式現像剤を用いれば、静電的な作用を利用する印刷方式により、種々のシート状或いは立体的な被印刷体の表面にマット感を有する画像を付すことができ、高意匠性物品が得られる。

【0094】特に、本発明の艶消し湿式現像剤は、静電的な印刷方式の中でも、静電記録や静電転写のようなオンデマンドタイプの印刷方式に適しており、マット感を有する画像を容易且つ迅速に印刷することを可能とする。

【0095】本発明の艶消し湿式現像剤を用いれば、被印刷体の下地が光沢を有しているかどうかとは関係なく、静電的な印刷手法によりマット感を有する画像を形成できる。特に、家具や建築内装材にマット感を有する画像を付す場合のように、下地の材質を自由に選ぶことができない場合でも、本発明の艶消し湿式現像剤を用いれば、静電的な手法によりマット感を有する画像を形成できる。

【0096】家具や建築内装材、軟包装材や高級印刷物に本発明の艶消し湿式現像剤を用いてマット感を有する画像を付すには、例えば、次のように行なえばよい。まず、本発明の艶消し湿式現像剤と、家具、建築内装材、軟質包装材等の包装材、紙・フィルム等に印刷された高級印刷物、或いはそれらの原反を準備する。ここで、家具又は建築内装材の原反とは、家具や建築内装材に作り上げられる材料を意味しており、例えば、予備成形体、粗成形体、部品、板材等が該当する。また、これらの原反は均一な染色がなされているものでもよいし、オンデマンドもしくは通常の印刷方式でパターンが形成されているものでもよい。

【0097】次に、家具、建築内装材、軟包装材や高級印刷物、又は原反の表面に、艶消し湿式現像剤を用いて、静電的な作用を利用する印刷方式により、画像を出力する。静電的な作用を利用する印刷方式としては、例えば、静電プロッターや電子写真方式や静電グラビア印刷などを例示できる。また、出力される画像は、均一なベタ画像であっても、文字、記号、図形の配列のような人為的な模様であってもよいし、木目、石目、雲のような自然物をまねた模様であってもよい。

【0098】静電的な作用を利用する印刷方式の中には、静電プロッター等を用いる静電記録や電子写真プリンターを用いる静電転写のように、オンデマンドタイプの印刷方式がある。このようなオンデマンド方式による場合には、デザインされた画像をデジタル処理によって合成し、それを製版工程を経ることなく即座に被印刷体の表面に出力することができる。

【0099】家具、建築内装材、軟包装材や高級印刷物、又は原反の表面にマット感のある画像を形成した後、必要に応じて後加工を施し、さらに高意匠性を有する物品を形成することができる。後加工としては、例えば、メラミン塗料等を用いた表面塗装を行ったり、エンボス加工を行うことが挙げられる。また、発泡壁紙や発泡床材のような発泡製品の原反にマット感のある画像を付した場合には、引き続き発泡加工を行なう。

【0100】以下に、高意匠性物品の製造方法の好適な一態様を示す。以下に示す方法においては、印刷原反すなわち均一もしくはパターン状のカラー画像を有する印刷体の表面に、上述した艶消し湿式現像剤を用いて静電記録を行なって、マット感を有する均一なパターンもしくは所定のパターンを出力する。この方法によれば、カラー画像とマット感のある表面模様とを有する、極めて意匠性の高い印刷体を作成することができる。

【0101】ここで、静電記録の手法によれば、印刷原反の表面に静電潜像を直接形成し、印刷原反を湿式現像剤にさらして静電潜像を現像する。一方、静電転写の手法によれば、印刷原反ではない誘電体の表面に静電潜像を形成し、誘電体を湿式現像剤にさらして静電潜像を現像し、その後、誘電体上に形成されたマット顔料のパターンを印刷原反の表面に直接的又は間接的に転写する。静電転写においては、誘電体上のトナーパターンを、静電気力により被転写体上に直接転写できる。或いは、誘電体上のトナーパターンをいったん静電気力により中間的受容体上に転写し、中間的受容体上のトナーパターンを熱転写等の方法により被転写体上に転写するというように、被転写体上に間接的に転写してもよい。誘電体としては、アルベット（アルミニウムで蒸着したポリエチレンテレフタレート）や静電記録紙のような誘電体、さらには電子写真方式の感光体がある。

【0102】図1乃至図8は、擬似タイルマット印刷体、すなわち、タイルのような外見の表面を有するマッ

ト印刷体を、静電記録及び静電転写の手法を利用して製造するための各工程を説明したものである。

【0103】図1は、印刷原反の一例的部分的な平面図であり、図2は、そのA-A線に沿って切断した断面の模式図である。図2に示すように、印刷原反1は、支持体2の一面側に、誘電層3を設けたものである。

【0104】支持体2は、家具、建築内装材、軟包装材や高級印刷品用として従来から用いられている材料を用いて形成してよい。支持体2としては、例えば、紙、織物、メリヤス、フェルト、不織布等を使用することができ

【0105】誘電層3は、印刷体表面に適切な帯電性を与えるために、帯電性に優れた樹脂又は樹脂組成物により形成される。この誘電層3は、静電記録を行なう際に従来から用いている材料を用いて形成してよい。誘電層の材料として好ましいものとしては、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエステル、ポリp-フェニレンスルフィド、ポリ塩化ビニル、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂等を例示できる。また、誘電層3の印刷裏面、もしくは支持体2は導電処理が施されている方が、印刷の際の帯電性の観点から好ましい。

【0106】このような印刷原反1を準備し、その誘電層3の表面に静電潜像4を形成する。図3においては、タイル模様の目地部分をカラー画像にすることを意図しているため、帯電部分が格子状パターンとなっている静電潜像4が形成されている。次に、静電潜像4を有する誘電層3の表面をカラー湿式現像剤にさらして現像すると、現像剤中に分散していた共重合樹脂粒子が、静電潜像4の帯電部分に付着する。その結果、図4及び図5に示すように、誘電層3の表面に、カラー画像6が形成される。このようにして、カラー画像が付された中間製品5が得られる。

【0107】次に、図6、図7及び図8に示すように、中間製品5の誘電層3の表面に、マット顔料を包含するトナー粒子を分散させた艶消し湿式現像剤を用いて静電転写を行なって、マットトナーを所定のパターン状に付着させる。図6においては、タイル模様の目地部分をマット画像にすることを意図しているため、マットトナーの付着部8が格子パターン状に形成されている。このようにして、カラー画像6とマットトナーの付着部8を有する高意匠製品7が得られる。

【0108】ここで使用される上記カラー湿式現像剤は、電気絶縁性分散媒中に、少なくとも第1モノマー単位と第2モノマー単位を含む2種以上のモノマー単位から構成される共重合樹脂からなり且つイエロー、マゼンダ、シアン、およびブラック等のカラー顔料を包含してなる共重合樹脂粒子を分散した湿式現像剤であって、

(1) 前記の電気絶縁性分散媒と共重合樹脂とは、



( i ) 共重合樹脂の第 1 モノマー単位のみから構成されたホモポリマーの溶解度パラメーター値  $\delta p^1$  と電気絶縁性分散媒の溶解度パラメーター値  $\delta d$  との差  $\Delta (\delta p^1 - \delta d)$  が 1.0 以上であり、( i i ) 共重合樹脂の第 2 モノマー単位のみから構成されたホモポリマーの溶解度パラメーター値  $\delta p^2$  と電気絶縁性分散媒の溶解度パラメーター値  $\delta d$  との差  $\Delta (\delta p^2 - \delta d)$  が 1.0 以下であり、( i i i ) 2 つの上記ホモポリマーの溶解度パラメーター値  $\delta p^1$ 、 $\delta p^2$  の差  $\Delta (\delta p^1 - \delta p^2)$  が 0.5 以上となる関係を有しており、且つ、( 2 ) 前記の共重合樹脂粒子が、分散媒に不溶な核部分と、該核部分を包む、分散媒に溶解又は膨潤する外縁部分とから構成されている。

【0109】このカラー湿式現像剤は、本発明の艶消し湿式現像剤と同じ方法により製造することができる。すなわち、共重合樹脂の良溶媒溶液又はワニスと電気絶縁性分散媒とをカラー顔料の共存下で混合してから、必要に応じて溶媒を除去すれば、カラー湿式現像剤が得られる。共重合樹脂を溶解するための溶媒、共重合樹脂のワニス、電気絶縁性分散媒などは、艶消し湿式現像剤を製造するために使用できるものの中から選んで使用すればよい。ただし、艶消し湿式現像剤とカラー湿式現像剤の具体的な組み合わせにおいて、両現像剤のそれぞれで用いられる電気絶縁性分散媒と共重合樹脂は、同じであっても異なってもよい。

【0110】なお、上記方法では、先にカラー湿式現像剤で現像してから艶消し湿式現像剤で現像を行うが、先に艶消し湿式現像剤で現像してからカラー湿式現像剤で現像してもよい。また、上記方法では、カラー湿式現像剤を用いて静電記録を行ない、艶消し湿式現像剤を用いて静電転写を行なうが、艶消し湿式現像剤を用いて静電転写を行ない、カラー湿式現像剤を用いて静電記録を行なってもよい。もちろん、艶消し湿式現像剤とイエロー、マゼンダ、シアン、ブラック等のカラー湿式現像剤を用いて交互に現像して特異な意匠性を有するカラー画像を形成してもよい。

【0111】さらに、本発明においては、カラー湿式現像剤の代わりに光輝性湿式現像剤を用いてもよく、さらには艶消し湿式現像剤による印刷、カラー湿式現像剤による印刷、および光輝性湿式現像剤による印刷を組み合わせてもよい。この光輝性湿式現像剤は、マット顔料の代わりに光輝性顔料、例えばパール顔料、金属粉、蒸着されたプラスチックフィルムの破片、屈折率の異なる 2 種以上の樹脂層等を用い、本発明の艶消し湿式現像剤と同じ方法により製造することができる。

【0112】次に、本発明にかかる印刷物について説明する。本発明にかかる印刷物は、上述した艶消し湿式現像剤を用いて印刷したマット印刷層を、家具、建築内装材、包装材、紙、フィルム、およびそれらの原反から選択される被印刷体上に少なくとも 1 層有することを特徴

とするものである。このような本発明にかかる印刷物について図 9～図 16 を用いて説明する。

【0113】図 9 は、被印刷体 9 上にマット印刷層 10 のみが印刷された例を示すものである。このマット印刷層 10 は、上述した艶消し湿式現像剤を用いた印刷層である。また、その印刷方法は静電記録や静電転写といった静電的な作用によるオンデマンドタイプの印刷方式で印刷されたものであることが好ましい。また、このマット印刷層 10 はベタ画像であってもよく、また所定のパターンが印刷されたものであってもよい。

【0114】本発明の印刷物は、図 9 のようにマット印刷層 10 のみが被印刷体 9 に印刷されたものに限定されるものではなく、例えば図 10～図 16 に示す例のように少なくとも 1 層、上述した艶消し湿式現像剤を用いたマット印刷層が印刷されたものであればよい。図 10 は、被印刷体 9 上にカラー印刷層 11 が印刷され、さらにその上にマット印刷層 10 が印刷された例を示すものである。ここで、このカラー印刷層は上述したようにカラー湿式現像剤を用い静電的な作用によるオンデマンドタイプの印刷方式により印刷されたものに限定されるものではなく、例えばグラビア印刷等の原版を起こして行う印刷方式で印刷された印刷層であってもよい。

【0115】図 11 は、被印刷体 9 上にカラー印刷層 11 を印刷し、その上に光輝性印刷層 12 を印刷し、最後にマット印刷層 10 を印刷した印刷物を示す。この光輝性印刷層 12 も、カラー印刷層 11 と同様にオンデマンドタイプの印刷方式により印刷されたものに限定されるものではなく、通常のグラビア印刷等の原版を用いる印刷方法によるものであってもよい。

【0116】図 12～図 16 は、図 11 に示す印刷体の各印刷層を入れ替えた例を示すものであり、図 12 は被印刷体 9 上に光輝性印刷層 12、カラー印刷層 11、マット印刷層 10 の順で印刷されたものであり、図 13 は同様にカラー印刷層 11、マット印刷層 10、光輝性印刷層 12 の順、図 14 は、マット印刷層 10、カラー印刷層 11、光輝性印刷層 12 の順、図 15 は、マット印刷層 10、光輝性印刷層 12、カラー印刷層 11 の順、図 16 は、光輝性印刷層 12、マット印刷層 10、カラー印刷層 11 の順で印刷した例を示すものである。本発明は、その他、カラー印刷層が 2 層以上形成されていてもよく、光輝性印刷層が 2 層以上形成されていてもよく、さらにはマット印刷層が 2 層以上形成されたものである。この際、上述したようにマット印刷層に関しては、少なくとも 1 層は上述した艶消し湿式現像剤を用いた印刷層である必要があるが、その他の各印刷層は、湿式現像剤を用いたオンデマンド方式の印刷層であっても、原版を用いるグラビア印刷等により印刷された印刷層であってもよい。

【0117】

【実施例】以下、本発明に係る湿式現像剤について、実施例を通じてさらに詳述する。

【0118】【実施例1】下記組成を有する湿式現像剤1を製造した。先ず、希釈用分散媒以外の各材料を混合し、その混合物を分散用ガラスビーズと共に混合容器に入れ、分散機（レッドデビル社製RC-5000）で3時間分散させてから分散用ガラスビーズを取り除き、マスターナーを得た。さらに、得られたマスターナー60重量部を、希釈用アイソパー660重量部で希釈し、全量を720gに調整し、艶消し湿式現像剤1を得た。トナー粒子は、正帯電していた。

〈湿式現像剤1の組成〉

・2-エチルヘキシルメタクリレート（EHMA）／メタクリル酸ジメチルアミノエチル（DMAEMA）共重合樹脂のワニス（第1モノマー単位：DMAEMA（ $\delta p^1=9.1$ ）、第2モノマー単位：EHMA（ $\delta p^2=7.7$ ）、固形分：40重量％、分散媒：商品名アイソパーG、重量比：EHMA/DMAEMA=80/20、重量平均分子量：170,000）：10.0重量部

・マット顔料 シリカ顔料（ミズカシルP-526、平均粒径3.0 $\mu$ m、水澤化学工業（株）製）：4.0重量部

・電荷制御剤 ナフテン酸ジルコニウム（ニッカナフテックスZr、日本化学産業製）：6.0重量部

・マスターナー用分散媒 商品名アイソパーG（ $\delta d=7.3$ 、エクソン社製）：40.0重量部（小計：60.0重量部）

・希釈用分散媒 商品名アイソパーG（エクソン社製）：660重量部（合計：720重量部）

【実施例2】2-エチルヘキシルメタクリレート／メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合樹脂のワニスを、同量の2-エチルヘキシルメタクリレート（EHMA）／ジメチルアクリルアミド（DMAA）共重合樹脂のワニス（第1モノマー単位：DMAA（ $\delta p^1=12.8$ ）、第2モノマー単位：EHMA（ $\delta p^2=7.7$ ）、固形分：40重量％、分散媒：商品名アイソパーG、重量比：EHMA/DMAA=80/20、重量平均分子量：190,000）に変更したほかは実施例1と同様に行なって、艶消し湿式現像剤2を得た。トナー粒子は正帯電していた。

【0119】【実施例3】2-エチルヘキシルメタクリレート／メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合樹脂のワニスを、同量の2-エチルヘキシルメタクリレート（EHMA）／ダイアセトンアクリルアミド（DAAA）共重合樹脂のワニス（第1モノマー単位：DAAA（ $\delta p^1=10.9$ ）、第2モノマー単位：EHMA（ $\delta p^2=7.7$ ）、固形分：30重量％、分散媒：商品名アイソパーG、重量比：EHMA/DAAA=90/10、重量平均分子量：130,000）に変更した

ほかは実施例1と同様に行なって、艶消し湿式現像剤3を得た。トナー粒子は正帯電していた。

【0120】【実施例4】2-エチルヘキシルメタクリレート／メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合樹脂のワニスを、同量の2-エチルヘキシルメタクリレート（EHMA）／イソプロピルアクリルアミド（IPAA）共重合樹脂のワニス（第1モノマー単位：IPAA（ $\delta p^1=10.7$ ）、第2モノマー単位：EHMA（ $\delta p^2=7.7$ ）、固形分：30重量％、分散媒：商品名アイソパーG、重量比：EHMA/IPAA=90/10、重量平均分子量：90,000）に変更したほかは実施例1と同様に行なって、艶消し湿式現像剤4を得た。トナー粒子は正帯電していた。

【0121】【実施例5】マット顔料をカオリン（商品名：カオリン、平均粒径3.5 $\mu$ m、純正化学社製）に変更したほかは実施例2と同様に行なって、艶消し湿式現像剤5を得た。トナー粒子は正帯電していた。

【0122】【実施例6】2-エチルヘキシルメタクリレート／メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合樹脂のワニスを、同量の2-エチルヘキシルメタクリレート（EHMA）／アクリル酸（AA）共重合樹脂のワニス（第1モノマー単位：AA（ $\delta p^1=9.4$ ）、第2モノマー単位：EHMA（ $\delta p^2=7.7$ ）、固形分：30重量％、分散媒：商品名アイソパーG、重量比：EHMA/AA=70/30、重量平均分子量：42,000）に変更し、マット顔料を、タルク（商品名：ハイミクロンG、平均粒径1.3 $\mu$ m、富士タルク（株）製）に変更し、さらにナフテン酸ジルコニウムを、同量のレシチンにした以外は、実施例1と同様にして艶消し湿式現像剤6を得た。トナー粒子は負帯電していた。

【0123】【実施例7】マット顔料を、タルク（商品名：マイクロエース、平均粒径1.8 $\mu$ m、日本タルク（株）製）に変更した以外は、実施例6と同様にして艶消し湿式現像剤7を得た。トナー粒子は負帯電していた。

【0124】【実施例8】マット顔料を、炭酸カルシウム（商品名：ナノックス、平均粒径1.2 $\mu$ m、丸尾カルシウム（株）製）に変更した以外は、実施例6と同様にして艶消し湿式現像剤8を得た。トナー粒子は負帯電していた。

【0125】【実施例9】マット顔料を、シリカ（商品名：ニップシール、平均粒径2～3 $\mu$ m、日本シリカ（株）製）に変更した以外は、実施例6と同様にして艶消し湿式現像剤9を得た。トナー粒子は負帯電していた。

【0126】【比較例1】共重合樹脂を、2-エチルヘキシルメタクリレート／メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合樹脂のワニスを、同量の2-エチルヘキシルメタクリレート（EHMA）モノ重合樹脂のワニス（モノマー単位：EHMA（ $\delta p^2=7.7$ ）、固形分：4

0重量%、分散媒：商品名アイソパーG、重量比：EHMA=100%、重量平均分子量：100000）に変更したほかは実施例1と同様に行なって、マット顔料の比較現像剤1を得た。電極板への付着は見られなかった。

【0127】〔比較例2〕マット顔料を、酸化チタン（商品名：酸化チタンR-960、平均粒径0.4 $\mu$ m、デュボン社製）に変更した以外は、実施例1と同様にして比較現像剤2を得た。トナー粒子は正帯電していた。

#### 【0128】〔評価〕

##### （1）マット感のある画像の形成

静電記録紙の表面に、スコトロロンにより-6KVの電圧を印加して、部分的に表面電位を-150Vに帯電した2値パターンの静電潜像を形成し、次いで、実施例1～4で得られた湿式現像剤をそれぞれ用いてバット現像した。その結果、マット感のあるパターンを良好に出力することができた。

【0129】また、実施例5～8及び比較例1については、上記と同様にして静電記録紙の表面に+6KVの電圧を印加して、部分的に表面電位を+150Vに帯電した2値パターンの静電潜像を形成し、バット現像した。その結果、実施例5～8においてはマット感のあるパターンを良好に出力することができた。しかしながら、比較例1においては画像の定着性が悪く、静電記録紙上の画像が流れた。

#### 【0130】（2）帯電量の評価法

共重合樹脂粒子の帯電量は次のような方法で測定した。間隔が1.0cm、縦が5.0cm、横が4.5cmの真鍮性電極板の間に湿式現像剤を満たし、高電圧発生装置（KEITHLEY社製237型）を使用して両電極間に1000Vの電圧を印加し、通電開始時から60秒間経過するまでの電流値を経時的に測定した。測定値に基づいて、先ず、通電開始時の初期電流量（ $I_0$ ）から60秒経過後の電流値（ $I_{60}$ ）までを積分して通電開始から60秒経過するまでに費やした初期総電荷量 $Q_0$ を算出した。次に、通電開始から60秒後の電流値に基づいて、定常状態の60秒間に費やされる電荷量 $Q_{60}$ を算出した。そして、両電荷量の差を算出することにより共重合樹脂粒子の総電荷量 $Q_t$ を算出した。上記計算のための式は次のように表わされる。

#### 【0131】

$$\text{【数3】 } Q_t = Q_0 - Q_{60} = Q_0 - I_{60} \times 60 \text{ 秒}$$

その後、湿式現像剤が付着した電極板を電流値測定用セルから取り出し、乾燥させ、電極板上のトナー付着量（M）を測定した。この付着量（M）と総電荷量 $Q_t$ に基づいて、トナー比電荷すなわちトナー1g当りの帯電量 $Q_t/M$ （ $\mu\text{c/g}$ ）を算出した。測定結果を第1表に示す。

#### 【0132】

【表1】

	樹 脂					溶媒	顔 料		
	共重合樹脂 (重量比)	第1モノマー (SP値)	第2モノマー (SP値)	分子量	屈折率	溶媒 (SP 値)	マット 顔料	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	屈折率
実施例1	EHMA/DMAEMA (80/20)	DMAEMA (9.1)	EHMA (7.7)	170000	1.41 ～1.55	イソパー-G (7.3)	シリカ	3.0	1.44 ～1.50
実施例2	EHMA/DMAA (80/20)	DMAA (12.8)	EHMA (7.7)	180000	1.41 ～1.55	イソパー-G (7.3)	シリカ	3.0	1.44 ～1.50
実施例3	EHMA/DAAA (90/10)	DAAA (10.9)	EHMA (7.7)	130000	1.41 ～1.55	イソパー-G (7.3)	シリカ	3.0	1.44 ～1.50
実施例4	EHMA/IPAA (90/10)	IPAA (10.7)	EHMA (7.7)	90000	1.41 ～1.55	イソパー-G (7.3)	シリカ	3.0	1.44 ～1.50
実施例5	EHMA/DMAA (80/20)	DMAA (12.8)	EHMA (7.7)	180000	1.41 ～1.55	イソパー-G (7.3)	カオリン	3.5	1.55 ～1.57
実施例6	EHMA/AA (70/30)	AA (9.4)	EHMA (7.7)	42000	1.41 ～1.55	イソパー-G (7.3)	タルク	1.3	1.54 ～1.59
実施例7	EHMA/AA (70/30)	AA (9.4)	EHMA (7.7)	42000	1.41 ～1.55	イソパー-G (7.3)	タルク	1.8	1.54 ～1.59
実施例8	EHMA/AA (70/30)	AA (9.4)	EHMA (7.7)	42000	1.41 ～1.55	イソパー-G (7.3)	炭酸 カルシウム	1.2	1.48 ～1.65
実施例9	EHMA/AA (70/30)	AA (9.4)	EHMA (7.7)	42000	1.41 ～1.55	イソパー-G (7.3)	シリカ	2～3	1.44 ～1.50
比較例1	EHMA (100/0)	—	EHMA (7.7)	100000	1.41 ～1.55	イソパー-G (7.3)	シリカ	3.0	1.44 ～1.50
比較例2	EHMA/DMAEMA (80/20)	DMAEMA (9.1)	EHMA (7.7)	170000	1.41 ～1.55	イソパー-G (7.3)	酸化チタン	0.4	2.60 ～2.90

- ・EHMA：メタクリル酸2-エチルヘキシル
- ・DMAEMA：メタクリル酸ジメチルアミノエチル
- ・DMAA：ジメチルアクリルアミド
- ・DAAA：ダイアセトンアクリルアミド

- ・IPAA：イソプロピルアクリルアミド
- ・AA：アクリル酸

#### 【0133】

【表2】

	電荷 制御剤	極性	帯電量			意匠性
			初期 電流値	60 秒後 電流値	トナー 比電荷	
実 施 例						
1	ナフテン 酸Zr	+	27407	18011	3858	○
2	ナフテン 酸Zr	+	14594	6197	2325	○
3	ナフテン 酸Zr	+	4329	1675	605	○
4	ナフテン 酸Zr	+	8995	3268	1260	○
5	ナフテン 酸Zr	+	16676	2312	4956	○
6	レシチン	—	7725	1947	2657	○
7	レシチン	—	7684	3755	3352	○
8	レシチン	—	7966	2054	2653	○
9	レシチン	—	8711	4672	3125	○
比 較 例						
1	ナフテン 酸Zr	なし	685	135	付着せず	なし
2	ナフテン 酸Zr	+	6539	1835	284	×

## 【0134】

【発明の効果】上記本発明によれば、マット顔料を包含すると共に優れた帯電性を備えたトナー粒子を良好に分散させた湿式現像剤が提供される。かかる湿式現像剤を用いれば、静電記録、静電転写、静電印刷などの静電的作用を利用した手法により、光沢のある印刷物に任意のパターンや均一の画像で種々の被印刷体にマット感のある画像を付すことができる。特に、静電記録や静電転写のようなオンデマンドタイプの手法によれば印刷版が不要であり、任意のマット感のある画像を迅速且つ容易に形成することができる。

【0135】本発明の艶消し湿式現像剤は、下地カラーが光沢性を有していてもマット感のある画像を任意のパターンで形成できることから、家具や建築内装材のように材質が限られる非印刷体にマット感のある画像を形成するのに適している。また、オンデマンドタイプの印刷方式に利用できることから、高意匠性の家具や建築内装材の試作やそれらのプレゼンテーションのためのサンプル作成、包装体や高級印刷物等の多品種少量の製品上市などの要望に機動的に対応できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】印刷原反の一例を示す部分的平面図である。

【図2】図1の印刷原反のA-A断面を模式的に示した図である。

【図3】印刷原反の表面に静電潜像を形成した状態を示す平面図である。

【図4】印刷原反の表面の静電潜像を艶消し湿式現像剤で現像して作成した中間製品を示す部分的平面図である。

【図5】図4の中間製品のB-B断面を模式的に示した図である。

【図6】カラー画像とマット画像の付着部とを設けた高意匠製品を示す部分的平面図である。

【図7】図6の高意匠製品のC-C断面を模式的に示した図である。

【図8】図6の高意匠製品のD-D断面を模式的に示した図である。

【図9】本発明の印刷物の一例を示す説明図である。

【図10】本発明の印刷物の他の例を示す説明図である。

【図11】本発明の印刷物の他の例を示す説明図である。

【図12】本発明の印刷物の他の例を示す説明図である。

【図13】本発明の印刷物の他の例を示す説明図である。

【図14】本発明の印刷物の他の例を示す説明図である。

【図15】本発明の印刷物の他の例を示す説明図である。

【図16】本発明の印刷物の他の例を示す説明図である。

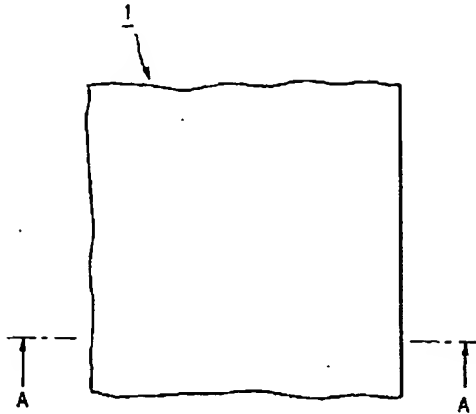
## 【符号の説明】

- 1…印刷原反
- 2…支持体
- 3…誘電層
- 4…静電潜像
- 5…中間製品

6…カラー画像  
7…高意匠製品  
8…マット画像の付着部  
9…被印刷体

10…マット印刷層  
11…カラー印刷層  
12…光輝性印刷層

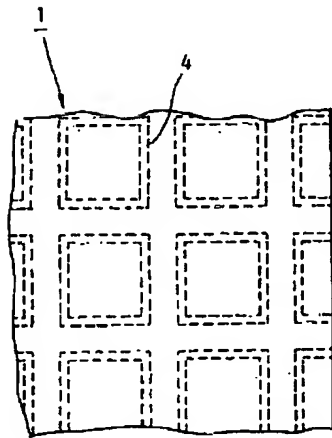
【図1】



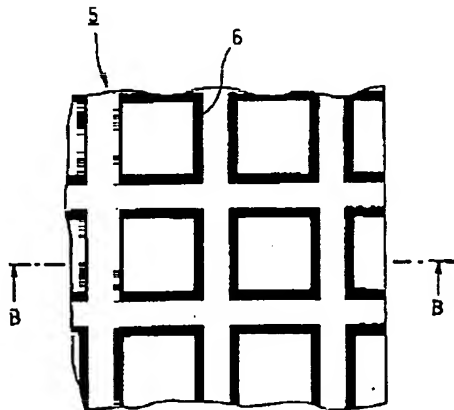
【図2】



【図3】



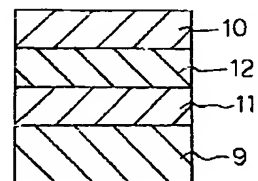
【図4】



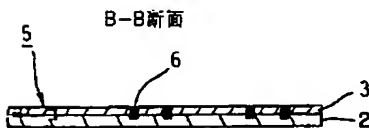
【図9】



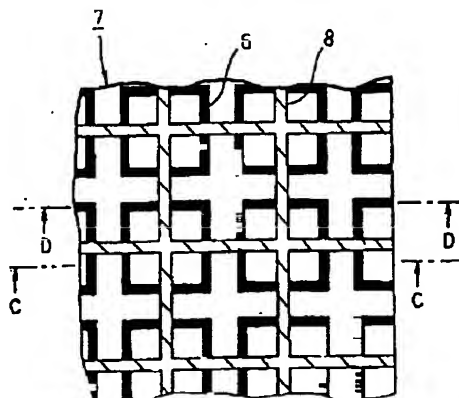
【図11】



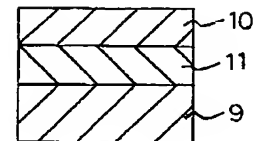
【図5】



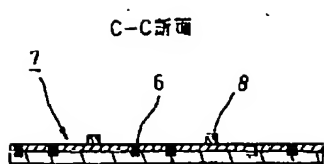
【図6】



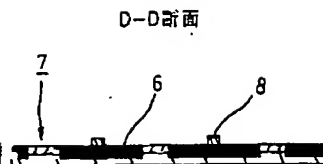
【図10】



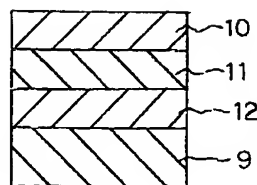
【図7】



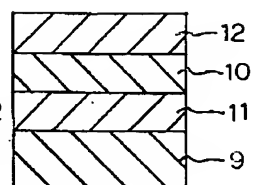
【図8】



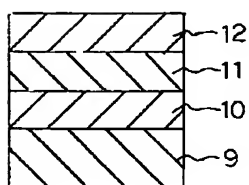
【図12】



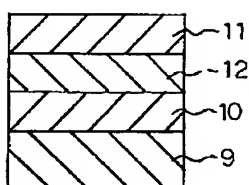
【図13】



【図14】



【図15】



【図16】

